

541,833

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 8 月 26 日 (26.08.2004)

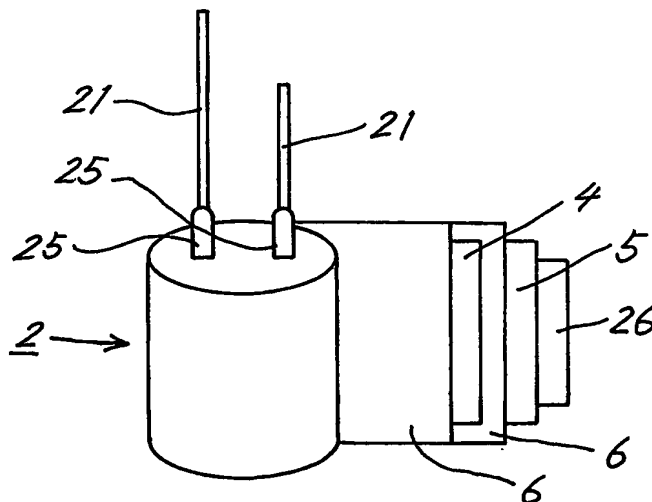
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/072999 A1

- (51) 国際特許分類: H01G 9/028 (74) 代理人: 丸山 敏之 (MARUYAMA, Toshiyuki); 〒5350003 大阪府大阪市旭区中宮 4 丁目 10-12 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/001014
- (22) 国際出願日: 2004 年 2 月 2 日 (02.02.2004) (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2003-034737 2003 年 2 月 13 日 (13.02.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三洋電機株式会社 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5708677 大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 Osaka (JP). 佐賀三洋工業株式会社 (SAGA SANYO INDUSTRIES CO., LTD.) [JP/JP]; 〒8492102 佐賀県杵島郡大町町大字福母 2 1 7 番地 Saga (JP).
- (72) 発明者; および (74) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 吉満 聡 (YOSHIMITSU, Satoru) [JP/JP]; 〒8400034 佐賀県佐賀市西与賀町屋外 9 5 3 Saga (JP). 藤本 和雅 (FUJIMOTO, Kazumasa) [JP/JP]; 〒8490201 佐賀県佐賀郡久保田町徳万 2 4 2 1-3 Saga (JP).
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SOLID ELECTROLYTIC CAPACITOR

(54) 発明の名称: 固体電解コンデンサの製造方法



(57) Abstract: A method for producing a solid electrolytic capacitor comprises a step wherein a metal alkoxybenzene sulfonate or a metal alkyl sulfonate as an oxidant is mixed into a solvent together with a conductive polymer, and a step wherein a capacitor element (2) is immersed into the mixed solvent and a conductive polymer layer is formed within the capacitor element (2) through thermal polymerization.

(57) 要約: 固体電解コンデンサの製造方法は、アルコキシベンゼンスルホン酸金属塩、又はアルキルスルホン酸金属塩を酸化剤として、導電性高分子とともに溶媒に混合する工程と、該混合溶媒内に、コンデンサ素子2を浸漬し、熱重合反応により、コンデンサ素子2内に導電性高分子層を形成する工程を具備している。

WO 2004/072999 A1

明 細 書

固体電解コンデンサの製造方法

技術分野

本発明は、陽極箔と陰極箔を巻き取った固体電解コンデンサの製造方法に関する。

背景技術

図 2 は、従来の固体電解コンデンサ(1)の断面正面図であり、図 1 は、従来のコンデンサ素子(2)の斜視図である(例えば、日本国特許公告公報 平 4 - 1 9 6 9 5 号参照)。

これは、上面が開口したアルミニウム製のケース(3)内に、コンデンサ素子(2)を収納して、ゴム製のパッキング(30)にてケース(3)の開口を封止している。ケース(3)の上端部をカールしてパッキング(30)を固定し、ケース(3)の上面には、プラスチック製の座板(31)が取り付けられている。コンデンサ素子(2)から延びたリード線(21)(21)はパッキング(30)及び座板(31)を貫通した後、横向きに折曲されている。

コンデンサ素子(2)は、図 1 に示すように、誘電体酸化被膜を形成したアルミニウム箔である陽極箔(4)と、アルミニウム箔である陰極箔(5)とを、紙等の絶縁体であるセパレータ(6)を介してロール状に巻回して構成される。コンデンサ素子(2)の内部には、導電性高分子層が形成されている。陽極箔(4)と陰極箔(5)からは一对のリードタブ(25)(25)が引き出され、該リードタブ(25)(25)から前記リード線(21)(21)が延びている。

コンデンサ素子(2)内に、導電性高分子層を形成する手順を以下に示す。まず、チオフェンである高分子材料を、エチルアルコールであるア

ルコール溶媒に溶かすとともに、金属塩等の酸化剤を加え、コンデンサ素子(2)を溶媒内に浸漬する。室温—約300℃にて熱重合反応を起こさせ、コンデンサ素子(2)内に導電性高分子層を生成する。

該高分子が導電性を持つのは、酸化剤の陰イオンが高分子構造内にドーパントとして取り込まれ、正孔が形成されるためである。尚、ポリチオフェンを導電性高分子として用いる固体電解コンデンサは、周知であるが(例えば、日本国特許公開公報 平2-15611号参照)、高分子材料として、ピロール、アニリンを用いてもよい。また、ポリエチレンジオキシチオフェンを電解質とし、酸化剤にp-トルエンスルホン酸第三鉄を用いたものも知られている(例えば、日本国特許公開公報 平9-293639号参照)。ポリエチレンジオキシチオフェンの重合反応速度が緩やかであるから、均一な導電性高分子から成る電解質層がコンデンサ素子(2)内に形成される。

斯種コンデンサにあっては、市場からESR(等価直列抵抗)を低くすることが求められている。ポリエチレンジオキシチオフェンを電解質としたコンデンサは、従来用いられてきたものではあるが、市場の要求を満たすESR特性が得られるものではない。また、コンデンサ(1)の静電容量及び寿命試験に於けるバラ付きが大きい故に、コンデンサ素子(2)内部で電解質が十分緻密且つ均一に形成されていないことが考えられる。

発明の開示

本発明の目的は、よりESRの低いコンデンサを提供することにある。

固体電解コンデンサの製造方法は、アルコキシベンゼンスルホン酸、又はアルキルスルホン酸金属塩を酸化剤として、導電性高分子材料とともに溶媒に混合する工程と、該混合溶媒内に、コンデンサ素子(2)を浸漬し、熱重合反応により、コンデンサ素子(2)内に導電性高分子層を形

成する工程を具えている。

図面の簡単な説明

図 1 は、従来のコンデンサ素子の斜視図、

図 2 は、従来の固体電解コンデンサの断面正面図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の一例を図を用いて詳述する。

固体電解コンデンサ(1)の全体形状は、図 2 に示す従来品と同様である。コンデンサ素子(2)は、図 3 に示すように、化成被膜を形成したアルミニウム箔である陽極箔(4)と、アルミニウム箔である陰極箔(5)を、絶縁体であるセパレータ(6)を介してロール状に巻回し、テープ(26)で止めて構成される。コンデンサ素子(2)の内部に導電性高分子層が形成されている。導電性高分子には、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリン等があるが、本例ではチオフェン系高分子を例示する。コンデンサ素子(2)からは一対のリード線(21)(21)が延びている。

固体電解コンデンサ(1)は、以下の手順で形成される。陽極箔(4)は、アルミニウム製シートから切り出されて作成されるので、陽極箔(4)の端面には、誘電体酸化被膜が形成されていない。従って、先ず、コンデンサ素子(2)の切り口化成を行って、陽極箔(4)の端面に誘電体酸化被膜を形成する。この後、巻取り素子(20)を 280℃で熱処理して、誘電体酸化被膜の特性を安定させる。

次に、希釈剤としてエチルアルコールを含む 3, 4-エチレンジオキシチオフェン及び酸化剤となる金属塩の混合溶液に、コンデンサ素子(2)を浸漬する。

室温ー約 300℃にて熱重合反応を起こさせて、コンデンサ素子(2)内に導電性高分子層を形成し、コンデンサ素子(2)が完成する。コンデンサ素子(2)を前記ケース(3)に封入して、固体電解コンデンサ(1)が

完成する。

本例にあっては、酸化剤として、アルコキシ($C_nH_{2n+1}O-$)ベンゼンスルホン酸、又はアルキル($C_nH_{2n+1}-$)スルホン酸金属塩を用いたことに特徴がある。アルコキシベンゼンスルホン酸としては、メトキシベンゼンスルホン酸、アルキルスルホン酸としては、メタンスルホン酸を使用した。

出願人は、従来例及び実施例 1、2、3 として、酸化剤を違えて、コンデンサ素子(2)を 20 ケずつ作成した。従来例及び実施例 1、2、3 にて用いた酸化剤を表 1 に示す。

(表 1)





	酸化剤の酸の種類	遷移金属
従来例	CH_3-  $-SO_3H$ (p-トルエンスルホン酸)	第二鉄
実施例 1	CH_3O-  $-SO_3H$ (メトキシベンゼンスルホン酸)	
実施例 2	CH_3-SO_3H + CH_3-  $-SO_3H$ (p-トルエンスルホン酸とメタンスルホン酸)	
実施例 3	CH_3-SO_3H + CH_3O-  $-SO_3H$ (メトキシベンゼンスルホン酸とメタスルホン酸)	

表 1 にて、従来例として p-トルエンスルホン酸第二鉄を酸化剤として、コンデンサ素子(2)を作成した。次に、実施例 1 としてメトキシベ

ンゼンスルホン酸第二鉄のみを酸化剤として、コンデンサ素子(2)を作成した。実施例2として、p-トルエンスルホン酸第二鉄とメタンスルホン酸第二鉄の混合物を酸化剤として、コンデンサ素子(2)を作成した。実施例3として、メトキシベンゼンスルホン酸第二鉄にメタンスルホン酸第二鉄の混合物を酸化剤として、コンデンサ素子(2)を作成した。各種のコンデンサ素子(2)をケース(3)に入れて封口し、固体電解コンデンサ(1)を作成した。尚、溶媒は何れもエチルアルコールであり、導電性高分子は、3,4-エチレンジオキシチオフェンである。

コンデンサ(1)は、何れも定格電圧4Vで、静電容量150 μ F、ケース(3)の外形寸法が直径6.3mmで高さ6.0mmのコンデンサである。

実施例及び従来例のコンデンサに120Hzの交流定格電圧を印加して、静電容量(Cap、単位： μ F)を測定し、100kHzの交流定格電圧を印加して、等価直列抵抗(ESR、単位： $m\Omega$)を測定した。測定結果を表2に示す。電気的特性値は、20ヶの平均値である。

(表2)

	C a p	E S R
従来例	1 5 0	2 0
実施例 1	1 5 2	1 5
実施例 2	1 5 0	1 6
実施例 3	1 5 1	1 5

上記の表2に示すように、本例の方法にて、コンデンサ素子(2)を製作すると、静電容量を低下させることなく、ESRを改善することがで

きた。

この改善された理由として、以下のことが考えられる。トルエンスルホン酸のような芳香族スルホン酸金属塩のみを酸化剤として用いるよりも、メトキシベンゼンスルホン酸のようなアルコキシベンゼンスルホン酸金属塩、又はメタンスルホン酸のようなアルキルスルホン酸金属塩と芳香族スルホン酸金属塩の混合物を用いることにより、酸化剤溶液の酸性度が高くなる。この結果、酸化剤の陰イオンが高分子構造内にドーパントとして取り込まれ易くなって、導電性高分子の重合効率が高くなり、コンデンサ素子(2)内の導電性高分子の充填率が上昇したことが考えられる。

尚、アルコキシベンゼンスルホン酸には、メトキシベンゼンスルホン酸のみならず、エトキシベンゼンスルホン酸、ブトキシベンゼンスルホン酸がある。また、アルキルスルホン酸には、メタンスルホン酸のみならず、エタンスルホン酸、プロパンスルホン酸、ブタンスルホン酸がある。一般に分子量の大きな酸を用いてコンデンサ素子(2)を形成すると、耐熱性、熱安定性が向上し、特性が安定する傾向にある。

また、金属塩を構成する遷移金属には、第二鉄のみならず、第三鉄、銅、クロム、セリウム、マンガン、亜鉛がある。

本例ではコンデンサ素子(2)を陽極箔(4)と陰極箔(5)を巻き取って構成したが、コンデンサ素子(2)を弁金属の焼結体又は板材の積層構造から構成してもよい。ここで、弁金属とは表面に酸化被膜を形成する金属であり、アルミニウム、タンタル、ニオブ等が該当する。また、ケース(3)の上面開口は、エポキシ樹脂で塞いでも構わない。更に、コンデンサの形状は、ラジアルリードタイプでもよい。

産業上の利用可能性

本発明に係わる固体電解コンデンサにあっては、酸化剤として、アル

コキシペンゼンスルホン酸、又はアルキルスルホン酸金属塩を用いており、これにより、静電容量を低下させることなく、ESRを改善することができた。

この改善された理由として、以下のことが考えられる。トルエンスルホン酸のような芳香族スルホン酸金属塩のみを酸化剤として用いるよりも、アルコキシペンゼンスルホン酸金属塩、又はアルキルスルホン酸金属塩を用いることにより、酸化剤溶液の酸性度が高くなる。この結果、酸化剤の陰イオンが高分子構造内にドーパントとして取り込まれ易くなって、導電性高分子の重合効率が高くなり、コンデンサ素子(2)内の導電性高分子の充填率が上昇したことが考えられる。従って、コンデンサ素子(2)内部で電解質が十分緻密且つ均一に形成されていると推測される。

請求の範囲

1. 陽極側に誘電体酸化被膜を形成するとともに、内部に導電性高分子層が形成されたコンデンサ素子(2)を具える固体電解コンデンサの製造方法であって、

アルコキシベンゼンスルホン酸金属塩、又はアルキルスルホン酸金属塩を酸化剤として、導電性高分子材料とともに溶媒に混合する工程と、

該混合溶媒内に、コンデンサ素子(2)を浸漬し、熱重合反応により、コンデンサ素子(2)内に導電性高分子層を形成する工程を具えた固体電解コンデンサの製造方法。

2. 金属塩を構成する遷移金属は、第二鉄、第三鉄、銅、クロム、セリウム、マンガン、亜鉛の何れかである請求項1に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

3. 酸化剤として、アルコキシベンゼンスルホン酸金属塩又はアルキルスルホン酸金属塩から夫々1種以上を選択し、2種以上を混合した金属塩を使用する請求項1に記載の固体電解コンデンサの製造方法。

1/1

FIG. 1

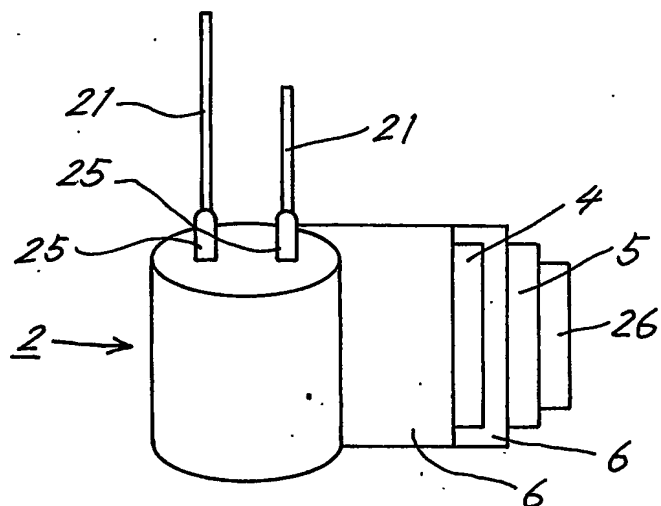
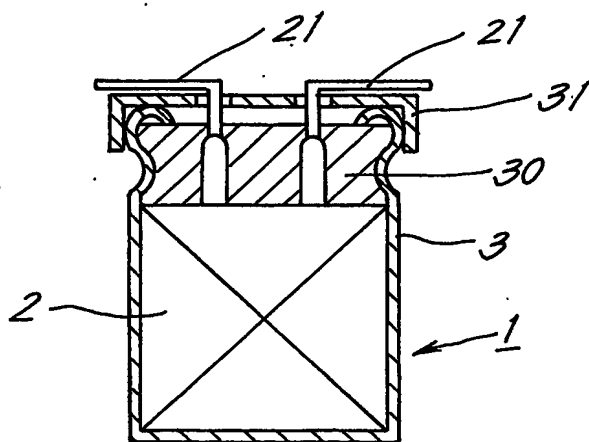


FIG. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/001014

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01G9/028

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01G9/028

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2002-324733 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 08 November, 2002 (08.11.02), Par. No. [0026] (Family: none)	1-2 3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 April, 2004 (21.04.04)

Date of mailing of the international search report

18 May, 2004 (18.05.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/001014

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01G 9/028

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01G 9/028

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-324733 A (松下電器産業株式会社)	1-2
A	2002. 11. 8, 段落【0026】 (ファミリーなし)	3

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 04. 2004

国際調査報告の発送日

18. 5. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大澤 孝次

5 R

7924

電話番号 03-3581-1101 内線 3565